



1 / 1 OrderPatent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000064179 A

(43) Date of publication of application: 29.02.2000

(51) Int. Cl. D06M 13/463
D06M 15/53, D06M 15/643

(21) Application number: 10231591

(22) Date of filing: 18.08.1998

(71) Applicant: KAO CORP

(72) Inventor: USHIO NORIAKI
SHIRATO KAZUTAKA
TAGATA HIDEJI
OGURA NOBUYUKI

(54) LIQUID SOFTENING FINISH COMPOSITION

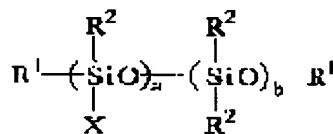
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a liquid softening finish composition having excellent storage stability by mixing a specific quaternary ammonium compound or tertiary amine inorganic or organic acid salt with prescribed silicone compound and a specified polyoxyethylene alkyl or alkenyl ether.

SOLUTION: This liquid softening finish composition is obtained by blending 0.1-20 wt.% of a quaternary ammonium compound or tertiary amine inorganic or organic acid salt containing at least one ester group in the molecule with 0.01-5 wt.% of a silicone compound of the formula (R² is a 1-3C alkyl; X is a side chain

containing an amide, amino or hydroxyl group; R¹ is a group equal to R² or X; (a) is 1-1,000, (b) is 10-10,000 and (a) and (b) are each a number to make a weight-average molecular weight 5,000-2,000,000) and 0.001-5 wt.% of a polyoxyethylene alkyl or alkenyl ether having the ratio of the average molecular weight of ethyleneoxy group to the molecular weight of alkyl group or alkenyl group in the molecule of 10-250 and 1,000-40,000 whole average molecular weight.

COPYRIGHT: (C)2000.JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-64179
(P2000-64179A)

(43)公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
D 0 6 M 13/463		D 0 6 M 13/463	4 L 0 3 3
15/53		15/53	
15/643		15/643	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平10-231591	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成10年8月18日 (1998.8.18)	(72)発明者	牛尾 典明 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(72)発明者	白土 和隆 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研 究所内
		(74)代理人	100063897 弁理士 古谷 馨 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体柔軟剤組成物

(57)【要約】

【課題】 保存安定性の高い液体柔軟剤組成物を得る。

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも1つのエステル基を有する4級アンモニウム化合物又は3級アミンの無機もしくは有機酸塩 0.1~20重量%、(B) アミノ変性シリコーン 0.01~5重量%及び(C) 分子中にアルキル基又はアルケニル基とエチレンオキシ基を有し、アルキル基又はアルケニル基の分子量に対するエチレンオキシ基の平均分子量の比が10~250で、全体の平均分子量が1,000~40,000であるポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル 0.001~5重量%を含有する液体柔軟剤組成物。

1

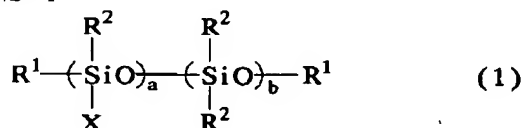
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の(A)、(B)及び(C)成分を含有する液体柔軟剤組成物。

(A) 分子中に少なくとも1つのエステル基を有する4級アンモニウム化合物又は3級アミンの無機もしくは有機酸塩 0.1～20重量%

(B) 下記一般式(1)で表されるシリコン化合物 0.01～5重量%

【化1】



[式中、R²は炭素数1～3のアルキル基を示し、Xは分子中に少なくとも1つのアミド基、アミノ基又はヒドロキシル基を有する側鎖を示し、R¹はR²又はXと同一の基を示し、aは1～1,000、bは10～10,000の数で、重量平均分子量が5,000～2,000,000となる数を示す。]

(C) 分子中にアルキル基又はアルケニル基とエチレンオキシ基を有し、アルキル基又はアルケニル基の分子量に対するエチレンオキシ基の平均分子量の比が10～250で、全体の平均分子量が1,000～40,000であるポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル 0.001～5重量%

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟性及び風合い付与効果が高く、保存安定性が優れた液体柔軟剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】現在、家庭用柔軟剤として市販されている製品は、少量で各種繊維に対して良好な柔軟性付与効果を示すため、殆どがジ(硬化牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロライドに代表されるような1分子中に1～2個の長鎖アルキル基を有する第4級アンモニウム塩を柔軟基剤とするものである。

【0003】特表平5-508889号公報、特表平5-509342号公報には、風合いを改善するため、上記の柔軟基剤に加えてマイクロ乳化アミン官能シリコンを配合した組成物が開示されている。さらに、柔軟剤基剤についても生分解性を改善するための検討が進められ、特開平5-230001号公報、特開平8-92875号公報、特開平5-35108号公報等には、分子中にエステル基を含有する柔軟基剤が開示されている。

【0004】しかし、このような柔軟基剤は、製造当初は柔軟性の付与効果及び生分解性に優れるものの、貯蔵中に柔軟基剤がエステル基部分で加水分解するため、柔

2

軟性付与効果が著しく低下してしまう。また、シリコンと組み合わせた場合、貯蔵中に分離して、柔軟性及び風合いの付与効果が低下する問題も生じる。

【0005】本発明は、柔軟性及び風合いの付与効果を損なうことなく、保存安定性を高めた液体柔軟剤組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の

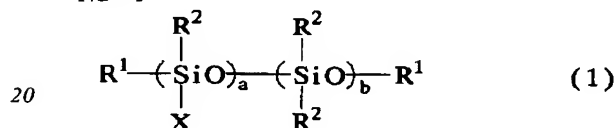
(A)、(B)及び(C)成分を含有する液体柔軟剤組成物を提供するものである。

(A) 分子中に少なくとも1つのエステル基を有する4級アンモニウム化合物又は3級アミンの無機もしくは有機酸塩 0.1～20重量%

(B) 下記一般式(1)で表されるシリコン化合物 0.01～5重量%

【0007】

【化2】



【0008】[式中、R²は炭素数1～3のアルキル基であり、Xは分子中に少なくとも1つのアミド基、アミノ基もしくはヒドロキシル基を有する側鎖であり、R¹はR²又はXと同一の基を示し、aは1～1,000、bは10～10,000の数で、重量平均分子量が5,000～2,000,000となる数を示す。]

(C) 分子中にアルキル基又はアルケニル基とエチレンオキシ基を有し、アルキル基又はアルケニル基の分子量に対するエチレンオキシ基の平均分子量の比が10～250で、全体の平均分子量が1,000～40,000であるポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル 0.001～5重量%

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で用いる(A)成分は、分子中に少なくとも1つのエステル結合を有する4級アンモニウム化合物又は3級アミン化合物の無機もしくは有機酸塩であり、そのほか酸アミド結合又はエーテル結合を含んでいてもよい。無機酸塩としては、塩酸塩、硝酸塩、リン酸塩、硫酸塩等を挙げることができ、有機酸塩としては、炭素数2～18の飽和又は不飽和の脂肪酸塩、乳酸塩、グリコール酸塩、クエン酸塩、マレイン酸塩等を挙げることができる。

【0010】4級アンモニウム化合物及び3級アミン化合物は、長鎖結合基を有することができる。この場合の長鎖結合基としては、炭素数11～36の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基と、エステル基、酸アミド結合又はエーテル結合を含む直鎖又は側鎖を有することもある長鎖結合基を挙げることができる。この

3

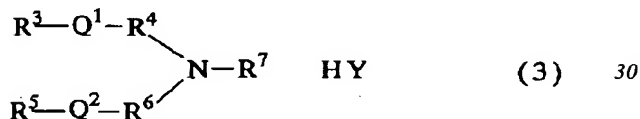
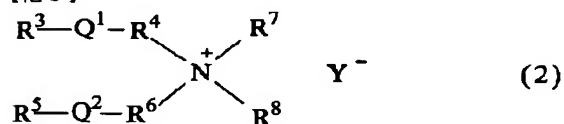
長鎖結合基を構成する直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基又はアルケニル基部分は、ステアリン酸、パルミチン酸等の飽和脂肪酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等の不飽和高级脂肪酸のほか、牛脂、豚脂、パーム油、パーム核油、オリーブ油等の天然油脂を分解、精製して得られる脂肪酸から由来するものである。これらの中でも特に、オレイン酸、ステアリン酸、牛脂脂肪酸、硬化牛脂脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、硬化パーム核油脂肪酸が好適である。なお、不飽和高级脂肪酸としては、立体異性体がシス体又はトランス体であっても、両者の混合物であってもよいが、特にシス体／トランス体の比率が25／75～100／0（重量比）であることが好ましい。

【0011】第3級アミン化合物の長鎖結合基がエーテル結合を含む場合には、牛脂、豚脂、パーム油、オリーブ油を還元して得られるアルコール由来のほか、それらからゲルベ反応によって得られる合成アルコールも使用できる。

【0012】（A）成分は、下記一般式（2）及び一般式（3）で表される化合物が好ましい。

【0013】

【化3】

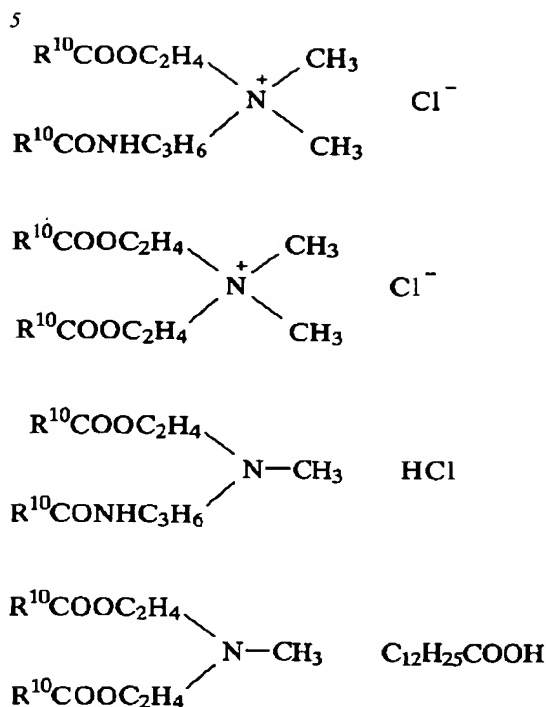


4

【0014】〔式中、 R^3 、 R^5 は、同一又は異なってもよい炭素数10～20のアルキル基又はアルケニル基を示し； Q^1 、 Q^2 は、同一又は異なってもよく、 ---COO--- 、 $\text{---CONR}^9\text{---}$ 、 ---O(CO)--- 、 $\text{---NR}^9\text{CO---}$ （ここで、 R^9 は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又はヒドロキシアルキレン基を示す。）を示し、 Q^1 、 Q^2 の少なくとも1つは ---COO--- 又は ---O(CO)--- を示し； R^4 、 R^6 は、炭素数1～5のアルキレン基を示し； R^7 、 R^8 は、炭素数1～3のアルキル基もしくはヒドロキシアルキレン基又は $\text{R}^3\text{---Q}^1\text{---R}^4\text{---}$ を示し、 HY は上記した無機酸又は有機酸を示し、 Y^- はハロゲン原子等の陰イオンを生成するものを示す。〕より具体的には下記の化合物を挙げるができる。

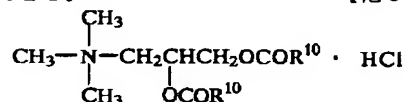
【0015】

【化4】



[R¹⁰; オレイル又は C₁₈:C₁₆=60/40 (飽和アルキル鎖)]

【0016】また、(A)成分としては、下記一般式で * 【0017】
表される化合物を用いることもできる。 * 【化5】



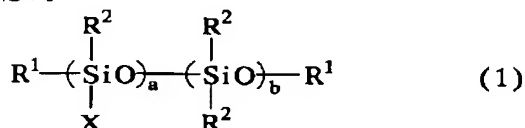
[R¹⁰; オレイル又は C₁₈:C₁₆=60/40 (飽和アルキル鎖)]

【0018】(A)成分の含有量は、優れた柔軟性を付与するため、0.1~20重量%であり、好ましくは0.5~10重量%である。

【0019】本発明で用いる(B)成分は、下記一般式(1)で表されるシリコン化合物である。

【0020】

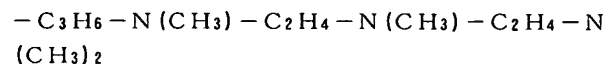
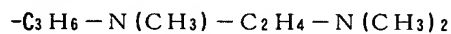
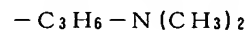
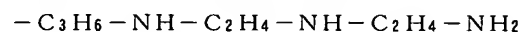
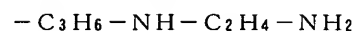
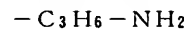
【化6】



【0021】[式中、R²は炭素数1~3のアルキル基を示し、Xは分子中に少なくとも1つのアミド基、アミノ基又はヒドロキシル基を有する側鎖を示し、R¹はR²又はXと同一の基を示し、aは1~1,000、bは1

0~10, 000の数で、重量平均分子量が5,000~2,000,000となる数を示す。]

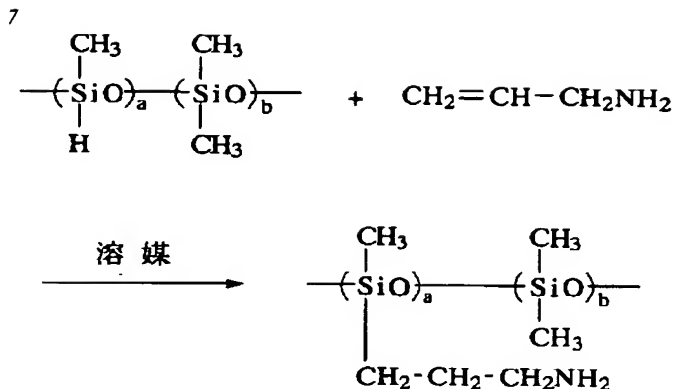
アミノ基を有する側鎖Xとしては、下記のことを挙げる
ことができる。



これらの側鎖Xを有する一般式(1)の化合物は、例えば下記の反応により合成することができる。

【0022】

【化7】

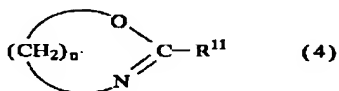


【0023】分子内にヒドロキシル基を有する側鎖Xとしては、糖由来残基が好ましい。このような糖由来残基は、D-グルコース、D-ガラクトース、D-アロース、D-アルドース、D-マンノース、D-グロース、D-イドース、D-タロース等の還元性単糖に由来するアルドン酸のラクトン；マルトース、セロビオース、ラクトース、キシロビオース、イシマルトース、ニゲロース、コージビオース等の還元性2糖に由来するアルドン酸のラクトン；及び還元性3糖以上のオリゴ糖に由来するアルドン酸のラクトンを用いてシリコーンに導入することができる。糖残基導入方法としては、上記アミノ変性シリコーンと上記糖ラクトンを溶媒中加熱混合することにより、アミド基を介在してシリコーンに導入する方法を適用できる。

【0024】分子内にアミド基を有する側鎖Xは、上記アミノ変性シリコーンと炭素数1~20の飽和もしくは不飽和の脂肪酸又はその誘導体とのアミド化反応を適用して導入できる。その他、酢酸エチル等の溶媒を使用し、硫酸ジエチル、p-トルエンスルホン酸メチル等の硫酸、スルホン酸のメチル又はエチルエステルを触媒として、側鎖に1級アミンを有するアミノ変性シリコーンと一般式(4)の化合物を反応させる方法も適用できる。

【0025】

【化8】



【0026】[式中、R¹¹は、水素原子、炭素数1~22のアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示し、nは2又は3を示す。]

aは好ましくは1~100、bは好ましくは50~2,000の数で、重量平均分子量が好ましくは10,000~1,000,000となる数を示す。

【0027】(B)成分の含有量は、好ましい風合いを付与するため、0.01~5重量%であり、好ましくは0.1~5重量%である。

【0028】本発明で用いる(C)成分のポリオキシエ

チレンアルキル又はアルケニルエーテルは、分子中にアルキル基又はアルケニル基とエチレンオキシ基を有するものである。

【0029】(C)成分におけるアルキル基又はアルケニル基の分子量(M₁)に対するエチレンオキシ基の平均分子量(M₂)の比(M₂/M₁=E)は、10~250であり、好ましくは10~200である。(C)成分の平均分子量は、1,000~40,000であり、好ましくは2,000~30,000である。

【0030】(C)成分としては、下記のものを挙げる事ができる。エマノーン3170(ポリオキシエチレンモノステアレート、分子量3300、E=13)、エマノーン3199(ポリオキシエチレンモノステアレート、分子量7000、E=27)、エマノーン3299(ポリオキシエチレンジステアレート、分子量8500、E=17)、エマルゲン2200(ポリオキシエチレンセチルエーテル、分子量7000、E=31)、エマルゲン3200(ポリオキシエチレンセチルエーテル、分子量6000、E=24)、ビスサーフS(エマルゲン3200とブタンジエポキシドとの反応物、分子量10000~20000、E>30)、ビスサーフCT(エマルゲン2200とビニルシクロヘキサジエポキシドとの反応物、分子量20000~30000、E>30)。

【0031】(C)成分の含有量は、保存安定性を高め、使いやすい粘度に保つため、0.001~5重量%であり、好ましくは0.01~2重量%である。

【0032】本発明の組成物には、その他の添加剤として、(C)成分以外の非イオン界面活性剤(アルキル鎖の炭素数が8~18で、エチレンオキサイド付加モル数が10~30のポリオキシエチレンアルキルエーテルが好ましい)、脂肪酸(炭素数が12~22のものが好ましい)、抗菌剤(イソチアゾリン骨格を有するものが好ましい)、有機酸(コハク酸及びクエン酸が好ましい)、溶媒(エチレングリコール、プロピレングリコール及び重量平均分子量が500以内のポリエチレングリコールが好ましい)、無機塩(食塩、塩化アンモニウム、塩化カルシウムが好ましい)、その他(香料、色素)を配合することが好ましい。

【0033】

【実施例】製造例1

下記の製造例 (I) ~ (III) により、(A) 成分の4級アンモニウム化合物を製造した。

【0034】 (I) N-メチルエタノールアミンとアクリロニトリルの付加物より、公知の方法 [J. Org. Chem., 26, 3409, (1960)] で合成したN-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-1, 3-プロピレンジアミン66gと硬化牛脂脂肪酸284gを、攪拌機、温度計及び脱水管を備えた4つ口フラスコに仕込み、180℃まで昇温した。その温度で約10時間、生成する水を留去しながら加熱した結果、表1記載の(I)の化合物を主成分とする反応物300gを得た。得られた反応物の酸価、ケン化価、水酸基価、全アミン価、3級アミン価を測定し、反応物の組成を調べた結果、ジアルキル体が86重量%、モノアルキルアミド体が10重量%、未反応脂肪酸が4重量%であった。また、ガスクロマトグラフィーによる分析から、未反応のN-(2-ヒドロキシエチル)-N-メチル-1, 3-プロピレンジアミンが反応物中に0.1重量%含有されていた(特開平5-230001号公報参照)。

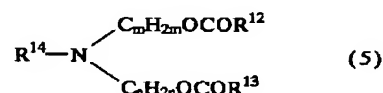
【0035】 (II) 上記の(I)で得られた化合物300gを8-アセチル化蔗糖を添加した工業用アルコール60gに溶解し、攪拌機、温度計及び圧力計を備えたオートクレーブに仕込み、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(B. H. T)を0.15g加えて、メチルクロライド28gを圧入した。100℃で約8時間反応させた結果、表1記載の(II)の化合物を主成分とする反応物390gを得た。反応物の固形分は85重量%であり、アミン価の測定から、4級化反応率は96%であった。また、4級化されていないアミンのジアルキル体*

*モノアルキル体の比率は、85/15(重量比)であった(特開平5-230001号公報参照)。

【0036】 (III) N-メチルジエタノールアミン60gと硬化牛脂脂肪酸273gを、(I)と同じ4つ口フラスコに仕込み、190℃まで昇温した。その温度で約10時間、生成する水を留去しながら加熱し、一般式(5)において、R¹⁴がメチル基、mが2、nが2であり、R¹²、R¹³が硬化牛脂脂肪酸残基である化合物を主成分とする反応物315gを得た。

【0037】

【化9】



【0038】 得られた反応物の酸価、ケン化価、水酸基価、全アミン価、3級アミン価を測定し、反応物の組成を調べた結果、ジアルキル体が92重量%、モノアルキル体が5重量%、未反応脂肪酸が3重量%であった。次に、得られた化合物300gを8-アセチル化蔗糖を添加した工業用アルコール60gに溶解し、(II)と同じオートクレーブに仕込み、B. H. T 0.15gを加えて、メチルクロライド31gを圧入した。100℃で約8時間反応させた結果、表1の(III)の化合物を主成分とする反応物390gを得た。反応物の固形分は85重量%であった。アミン価の測定から、4級化反応率は96%であった。また、4級化されていないアミンのジアルキル体/モノアルキル体の比率は95/5(重量比)であった。

【0039】

【表1】

(I)	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OCOR} \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOR} \end{array}$	HCl	R: 硬化牛脂脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基
(II)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OCOR} \\ \diagup \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{NHCOR} \end{array}$	Cl ⁻	R: 硬化牛脂脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基
(III)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{N}^+ \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{OCOR} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OCOR} \end{array}$	Cl ⁻	R: 硬化牛脂脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基

【0040】製造例2

下記の製造例 (i)、(ii) により、(B) 成分を製造した。

【0041】 (i) 糖変性シリコーンの製造

東芝シリコーン(株)社製アミノ変性シリコーンTSF 4704を50g(アミン当量20000)と2-プロ

パノール500g、グルコナクトン0.68g（アミンに対して1.5mol倍）を加え、80℃で10時間攪拌した。その後、2-プロパノールを留去し、得られたオイルを水で数回洗浄し、乾燥させて糖変性シリコーンを得た。

【0042】(ii)アミド変性シリコーンの製造

2.14g（0.0139mol）と2-エチル-2-オキサゾリン3.31g（0.33mol）を脱水した酢酸エチル70gに溶解し、窒素雰囲気下、5時間加熱還流し、末端反応性ポリ（N-プロピオニルエチルイミン）を得た。次に、東芝シリコーン製TSF4703（アミン当量1600）63.8g（アミンとして0.0116mol）の50%酢酸エチル溶液を一括して加え、10時間加熱還流した。反応混合物を減圧濃縮し、アミド変性シリコーンを得た。

【0043】実施例1～5、比較例1～4表2に示す組成（重量%表示。残部は水である。）の液体柔軟剤組成物を調製し、下記に示す基準で保存安定性を評価した。結果を表2に示す。

【0044】（A）成分：製造例1で合成した化合物（I）～（III）

（B）成分：

B-1：東芝シリコーン製TSF4705（アミノ変性シリコーン、アミン当量4000）

B-2：糖変性シリコーン（製造例2(ii)で得たもの）

B-3：アミド変性シリコーン（製造例2(ii)で得たもの）

比較例として、ポリジメチルシロキサン（東レ・ダウコーニング SM8705）を用いた。

*

		実 施 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
(A)成分	(I)	5			5		5			5
	(II)		5			5		5		
	(III)			5					5	
塩 酸		0.3			0.3		0.3			0.3
(B)成分	B-1	1			1		1			
	B-2		0.5			1		0.5		
	B-3			0.1					0.1	
	ポリジメチルシロキサン									1
(C)成分	C-1	0.05				0.5				
	C-2		1		0.5					
	C-3			0.1						
その他の成分	D-1	1					1			
	D-2		1					2		1
	D-3			1	1	1			1	
成 分	プロキセルBDN	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	ポリエチレングリコール	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	色素(ppm)	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
評 価	分離容量 (ml)	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下	5	4	5	7
	加水分解率(%)	5	3	4	4	3	15	17	16	19

【0048】実施例1～5の組成物は、殆ど分離しておらず、加水分解率も小さいことから、保存安定性が高いことが確認された。さらに、これらの結果からも明らかとなっており、長期保存後においても高い柔軟性、風合い付

50

*（C）成分：

C-1：ビスサーフCT（分子量20000～30000、E>30）

C-2：エマノーン3170（分子量3300、E=13）

C-3：エマルゲン2200（分子量7000、E=31）

その他の成分

D-1：ポリオキシエチレンラウリルエーテル（平均エチレンオキサイド付加モル数（EO）47）

D-2：ポリオキシエチレンアルキルエーテル（アルキル鎖が1級直鎖（炭素数が12～14）であり、EOが12）

D-3：炭素数16～18の硬化牛脂由来脂肪酸

プロキセルBDN：イソチアゾリン系抗菌剤（ゼネカ社製）

ポリエチレングリコール：重量平均分子量1000。

【0045】＜分離容量の測定＞表2の柔軟剤組成物を、直径24mm、高さ250mmのバイレックスガラス製円柱状容器（スリ付き栓有り、容量目盛り付き）に50ml入れ、密閉した後、40℃/80%の条件で3ヶ月保存した。室温に戻した後、下部の透明液体部分の容量を容器の目盛りから読みとった。

【0046】＜加水分解率の測定＞酸価（AV）及びケン化価（SV）から下式で4級アンモニウム塩の加水分解率を測定した。

加水分解率(%) = $[1 - \{ (\text{保存後のSV} - \text{保存後のAV}) / (\text{保存前のSV} - \text{保存前のAV}) \}] \times 100$

【0047】

【表2】

与効果を有していることも確認された。

【0049】

【発明の効果】本発明の液体柔軟剤組成物は、エステル基を有する柔軟基剤とシリコーンとを併用しているにも

13

かかわらず、柔軟基剤の加水分解及び組成物の分離が抑制され、保存安定性が高い。このため、長期保存後にお

14

いても優れた柔軟性及び風合い付与効果を有している。

フロントページの続き

(72) 発明者 田方 秀次
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

(72) 発明者 小倉 信之
和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研
究所内

Fターム(参考) 4L033 AC02 AC15 BA14 BA86 CA48
CA64